

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-290714

(43)Date of publication of application : 17.12.1987

(51)Int.Cl.

C08G 18/48

(21)Application number : 61-133249

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1986

(72)Inventor : SUZUKI TAKASHI
NISHIKAWA HIROSHI
SHIMIZU TOMIO
IMAI TOSHIO

(54) POLYURETHANE POLYMER AND PRODUCTION OF NONPOROUS MOISTURE-PERMEABLE POLYURETHANE FILM USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyurethane polymer of a polyoxyethylene content within a limited range, by reacting a specified polyether-ester-polyol with an organic polyisocyanate in the presence of a chain extender, and to obtain a nonporous moisture-permeable polyurethane film by using said polymer.

CONSTITUTION: The following polyether-ester-polyol [A] is reacted with an organic polyisocyanate in the presence of a chain extender to obtain a polyurethane polymer of a polyoxyethylene content within a range of 15W62wt%. A moisturepermeable polyurethane film is obtained by using this polyurethane polymer. Said polyether-ester-polyol [A] is one obtained by reacting polyethylene glycol of an MW of 200W600 with an organic dicarboxylic acid or with an organic dicarboxylic acid and ϵ -caprolactone and/or a short-chain polyol and having a polyoxyethylene content of 17W70% and MW of 500W3,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-290714

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月17日

C 08 G 18/48

NEG

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタン重合体及びこれを用いた非多孔質透湿性ポリウレタン
フィルムの製造方法

⑯ 特 願 昭61-133249

⑰ 出 願 昭61(1986)6月9日

⑱ 発 明 者	鈴 木	孝	加古川市米田町船頭504番地91
⑱ 発 明 者	西 川	演	神戸市西区桜が丘東町4丁目4番11号
⑱ 発 明 者	清 水	富 雄	明石市大久保町高丘3丁目1番地1
⑱ 発 明 者	今 井	俊 男	加古川市野口町二屋68番地20
⑰ 出 願 人	東洋ゴム工業株式会社		大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
⑰ 代 理 人	弁理士 田 村	巖	

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン重合体及びこれを用いた非多孔質
透湿性ポリウレタンフィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 分子量200~600のポリエチレングリコールと、
有機ジカルボン酸単独又は有機ジカルボン酸とエー
カプロラクトン及び／又は短鎖ポリオールを反
応させて、ポリオキシエチレン含有率が17~70%
で、分子量が500~3000のポリエーテルエステル
ポリオールとなし、該ポリエーテルエステル
ポリオールを鎖延長剤の存在下で有機ポリイソシ
アネートと反応させて、ポリオキシエチレン含有
率を15~62重量%の範囲としたことを特徴とする
ポリウレタン重合体。

(2) 連続式コーティング装置を用いて、ポリウレ
タン重合体の溶媒溶液を離型紙上に塗布し、次い
で乾燥炉中を通過させて溶媒を乾燥させたのち、

形成されたフィルムを離型紙から剥離せずに又は
剥離し、巻取りロールに巻き取る工程よりなるポ
リウレタンフィルムの連続製造方法において、該
ポリウレタン重合体として分子量200~600のポリ
エチレングリコールと、有機ジカルボン酸単独又
は有機ジカルボン酸とエーカプロラクトン及び／
又は短鎖ポリオールを反応させて、ポリオキシエ
チレン含有率が17~70%で、分子量が500~3000
のポリエーテルエステルポリオールとなし、該
ポリエーテルエステルポリオールを鎖延長剤の
存在下で有機ポリイソシアネートと反応させて、
ポリオキシエチレン含有率を15~62重量%の範囲
としたポリウレタン重合体を用いることを特徴と
する非多孔質透湿性ポリウレタンフィルムの製造
方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は透湿性手袋、レインウェア、農業

用カバーフィルム、食品包装用フィルムなどの各種素材として好適なポリウレタン重合体およびこれを用いた非多孔質透湿性ポリウレタンフィルムの製造方法に関する。

(従来技術)

透湿性手袋、レインウェア、農業用カバーフィルム、食品包装用フィルムなどの材料としては、その用途上内外からの湿気は透過するが、外部からの水や細菌などの微生物あるいは微細な汚物は通さないことが、共通して重要な因子であり、これがため、従来より多孔質ないしは非多孔質透湿性ポリウレタンフィルムの製造方法に関し、種々の提案がなされている。(USP4,181,127, WO 85-5373, 特開昭58-180152, 特開昭59-140217, 特開昭59-140219, 特開昭59-159338, 特開昭60-135245など)

これらの多くの試行中、多孔質フィルムは透湿性と同時に通気性を有し、好ましい材料ではある

分によつて膨潤するがフィルム形成能力のある親水性ポリウレタン樹脂が開示されている。逆に、ポリオキシエチレン含有率を下げると耐吸水膨潤性は改良されるが、透湿性が低下し好ましくない。特開昭60-6775にはオキシエチレン基を全く含有しない、エステル系ポリウレタン重合体よりなる非多孔性フィルムが記載されている。このフィルムは柔軟性と弾性に富み、且つ湿潤時の膨潤性も低いが、透湿性が充分でないという欠点を有していた。

ポリオール成分としてポリオキシエチレングリコールを単独またはこれをポリオキシプロピレングリコールと混用したり、両者の共重合体を用いたポリウレタン重合体よりなる非多孔質透湿性フィルムはポリオキシエチレン含有率に比例して、吸水によるポリマーの膨潤性が大きくなる傾向を示し、膨潤時は著しい強度低下をおこす欠点があり、到底透湿性手袋やレインウェア、食品包装

が、例えば医療用手袋や食品包装用フィルムなど特殊な用途に対しては外部からの細菌や微細な汚物の侵入を防止することが困難であり、使用に耐えないものであつた。このような多孔質フィルムは欠点は非多孔質で透湿性を有するポリウレタン重合体からなるフィルムによつて解消することが可能である。

非多孔質ポリウレタンフィルムに透湿性を付与する手段としては、ポリオール成分にポリエチレングリコールやエチレンオキサイドとプロピレンオキシサイドのブロック共重合体を用いることはよく知られている。これら従来の親水性ポリウレタン重合体を用いて作られたフィルムにあつては、所望の透湿性を確保するため最終ポリマー中のポリオキシエチレン含有率を高めると吸水膨潤性が著しく高くなり、湿潤時のポリマーフィルムの物性が低下し問題があつた。例えば、特開昭59-158252にはオキシエチレン基を多量に含有し、水

用カバーフィルムなどの素材として使用に耐えるものではない。また非膨潤性材料として開発されたエステル系ポリウレタン重合体は非多孔質フィルムとして、その透湿性が充分でないという欠点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は非多孔質で且つ透湿性を有するポリウレタンフィルムを形成することのできるポリウレタン重合体を提供することにある。

また本発明の目的は耐吸水膨潤性を有し、また湿潤した場合にも優れた強度を有するポリウレタンフィルムを形成することのできるポリウレタン重合体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は分子量200~600のポリエチレングリコールと、有機ジカルボン酸単独又は有機ジカルボン酸とε-カプロラクトン及び/又は短鎖ポリオールを反応させて、ポリオキシエチレン含有率が

17~70%で、分子量が500~3000のポリエーテル・エステルポリオールとなし、該ポリエーテル・エステルポリオールを鎖延長剤の存在下で有機ポリイソシアネートと反応させて、ポリオキシエチレン含有率を15~82重量%の範囲としたことを特徴とするポリウレタン重合体及びこれを用いた非多孔質透湿性ポリウレタンフィルムの製造方法に係る。

本発明のポリウレタン重合体は親水性成分として特定の分子量のポリエーテル類と疎水性成分としてのポリエステル類、及びハードセグメントとしてのポリウレア及び／又はポリウレタンブロックが線状に連結されたマルチブロックポリマーであつて、オキシエチレン基を比較的多量に含有するにも拘らず、吸水膨潤性が極めて小さい新規な重合体である。

本発明のポリウレタン重合体を製造するにおいて、使用されるポリエチレングリコールの分子

量が500~3000の範囲のものである。ポリオキシエチレン含有率が70重量%を越えると最終ポリウレタン重合体より形成されるフィルムの吸水膨潤性が著しく悪く実用性に乏しくなる。また17重量%未満ではそのフィルムの透湿性が悪くなる。また分子量が3000を越えると最終ポリウレタン重合体より形成されるフィルムの強度が著しく低下して実用に耐えなくなり、500未満ではその引張、伸び及び柔軟性が低下して実用性に乏しくなる。

本発明において用いられる有機ポリイソシアネートは、ポリウレタン化学において公知のいかなるポリイソシアネートであつてよく、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、カー

は200~600の範囲が好ましい。分子量がこの範囲では好適な透湿係数並びに膨潤率が得られる。有機ジカルボン酸としては、ポリエチレングリコールとエステル化反応が可能であれば特に制約されないが、とくに好ましいものとしてアジピン酸、イソフタル酸等を挙げることができる。ε-カプロラクトンは例えばテトラブチルチタネート触媒の存在下、末端水酸基を開始点として開環重合し、ポリエーテル・エステルポリオールの生成に寄与するものである。短鎖ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどを例示できる。

上記ポリエチレングリコール、有機ジカルボン酸単独又は有機ジカルボン酸とε-カプロラクトン及び／又は短鎖ポリオールとの反応によつて得られるポリエーテル・エステルポリオールは、ポリオキシエチレン含有率が17~70重量%で、分子

量500~3000の範囲のものである。ポリオキシエチレン含有率が70重量%を越えると最終ポリウレタン重合体より形成されるフィルムの吸水膨潤性が著しく悪く実用性に乏しくなる。また17重量%未満ではそのフィルムの透湿性が悪くなる。また分子量が3000を越えると最終ポリウレタン重合体より形成されるフィルムの強度が著しく低下して実用に耐えなくなり、500未満ではその引張、伸び及び柔軟性が低下して実用性に乏しくなる。

また鎖延長剤としては公知のものはすべて使用可能で、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのようなジオール類、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、イソホロンジアミン、ピペラジン、エチレンジアミンのようなジアミン類、N-メチルエタノールアミン、モノエタノールアミンのようなアミノアルコール類等が挙げられる。

上記特定されたポリエーテル・エステルポリオールと有機ポリイソシアネートとを鎖延長剤の存在下で反応させて得られる本発明のポリウレタン重合体はポリオキシエチレン含有率が15~82重量

％の範囲を満足することが必要で、ポリオキシエチレン含有率が15重量％未満では透湿性に劣り、また62重量％を越えると膨潤率が大きくなり実用性に問題が生ずる。

上記のポリエーテルエステルポリオール製造は無溶媒で行われうるが、このポリエーテルエステルポリオールからポリウレタン重合体を製造するに当つては有機溶媒、例えばジメチルホルムアミド(DMF)等が好適に使用されうる。このウレタン化反応はプレポリマー法、ワンショット法のいずれも採用しうるが、生成ポリマーの構造的規則性の観点からすればプレポリマー法がより好適である。かくして製造されるポリウレタン重合体溶液中の固形分は約10~70重量％の範囲が好ましく、約30~50重量％の範囲が特に好ましい。

本発明は更に連続式コーティング装置を用いて、ポリウレタン重合体の溶媒溶液を離型紙上に塗布し、次いで乾燥炉中を通過させて溶媒を乾燥させ

たのち、形成されたフィルムを離型紙から剝離せずに又は剝離し、巻取りロールに巻き取る工程よりなるポリウレタンフィルムの連続製造方法において、該ポリウレタン重合体として本発明のポリウレタン重合体を用いることを特徴とする非多孔質透湿性ポリウレタンフィルムの製造方法にも係る。

本発明において上記ポリウレタン重合体の溶媒溶液は例えばDMF、メチルエチルケトン(MEK)、トルエン、塩素系溶剤等の希釈剤で希釈し、コーティング時に約2000~30000cpsの粘度を示すものが好ましく、この場合、必要に応じてシリコーン系界面活性剤、耐候剤、顔料、その他の添加剤を適宜添加する事も可能である。上記のコーティング用ポリウレタン重合体の溶媒溶液を塗布する離型紙としてはポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリエチレンラミネート紙などが好適である。連続式コーティング装置として

はロールコーター、ナイフコーター、バーコーター、リバースコーター、コンマコーターなどの種々の装置を使用することができる。

第1図に1例として、コンマコーターを使用した場合のコーティング工程の概略を示す。図において、1. 離型紙送り出し機、2. バックロール、3. コンマコーター、4. 吸引式送りベルト、5. 乾燥炉、6. 冷却ドラム、7. 吸引式引張ロール、8. フィルム巻き取り機、9. ポリウレタン重合体の溶媒溶液、10. 液送ポンプ、11. 離型紙巻き取り機である。

用途に応じて離型紙巻き取り機(11)を使用せず、フィルムを離型紙と共にフィルム巻取機(8)に巻き取ることができる。この場合、更に他の公知のリワインダー・スリッター機等にて所望の寸法のフィルムに加工することもできる。

コーティング膜の乾燥は約70~120℃で約0.5~2分間程度で行うのが好ましく、形成されたフィ

ルムの厚みは約10~50μの範囲が好ましい。

本発明で得られる非多孔質透湿性ポリウレタンフィルムは、引張り強さが良好であるので、連続式コーティング装置により成膜したフィルムを離型紙から剝離する際にも破れる心配がなく効率的かつ安定した生産が可能である。また吸水膨潤率が15％以下(第2表に示した実施例ではゼロの場合が多い)であるので、湿潤時の膨潤による物性の低下が抑えられ、用途によつては10μまでの薄肉化も可能である。特に吸水膨潤率が0の配合を選択した場合には、製品フィルムの表面に水滴が付着した場合にも、部分的な膨れ現象がみられず、手袋、レインウェア、フィルムカバー、包装材料などの素材として実用化するのに極めて好適な特性である。

(実施例)

次に、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。尚、単に部又は％とあるは重量部又は重量％

を示す。

実施例1～7及び比較例1～4

第1表に示した配合割合でポリエチレングリコール、有機ジカルボン酸及びε-カプロラクトンを混合し、これに触媒としてテトラブチルチタネートを0.001%添加し、フラスコ中で攪拌下、200～210℃にて加熱して、ε-カプロラクトンの開環重合およびエステル化反応を行った。20時間反応を続けながら減圧脱水してA～Jのポリエーテルエステルポリオールを得た。これらの混合比率から計算によつて求めたポリオキシエチレン含有率および分子量は第1表に併記した通りであつた。尚、第1表においてPEGはポリエチレングリコール、PEEPはポリエーテルエステルポリオール、EOはポリオキシエチレンを示す。

次に第1表に示したポリエーテルエステルポリオールを用い、第2表に示した配合処方によりイソシアネート末端プレポリマーを作成し、これ

に溶剤としてジメチルホルムアミド(DMF)を固形分50%となるように加え、次いで第2表に記載の鎖延長剤を添加してポリウレタン重合体を得た。尚、第2表においてIPDIはイソホロンジイソシアネート、XDIはキシリレンジイソシアネート、IPDAはイソホロンジアミン、MOCAは4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、MEAはN-メチルジエタノールアミン、BGは1,4-ブタンジオール、HBは4,4'-ビス(ヒドロキシエチル)ビスフェノールAを示す。

実施例8

実施例1で得たポリウレタン重合体溶液(溶媒、DMF、固形分50%)100部当り、シリコン系表面活性剤1部及び希釈剤(DMF)45部を添加してコーティング配合液(粘度4300cps/10℃、固形分35%)を調製し、連続式コーティング装置として第1図に示したコンマコーターを用いて、20mm/minの速度で送り出される親型紙(PETファイ

ルム)上に乾燥後のフィルムの厚みが20μになるように連続的に塗布し、100℃に保たれた乾燥炉中を通過させて乾燥(滞留時間1分)し、次いで離型紙を剥離して得られる連続ポリウレタンフィルムを巻取りロールに巻き取る。尚、当然の事ながら、乾燥後のフィルムの厚みを20μにするにはコンマコーターのクリアランスを調節して、配合液の塗布厚みを加減することにより達成される。ちなみに、この場合の塗布厚みは0.07mmであつた。

吸水膨潤率及び透湿係数の測定法

ポリウレタン重合体の溶剤溶液をガラス板上に流し、フィルムアブリケーターを用いて厚さ45μ、幅100mm、長さ150mmのフィルムを得た。30mm幅に裁断したこのフィルムに100mm間隔の標線を入れ室温で水中に24時間浸漬したのち水中より取り出し、その直後の標線間距離(l)を測定し、次式により計算した値をもつて吸水膨潤率とした。

$$\text{吸水膨潤率}(\%) = (l - 100) \times 100 / 100$$

透湿係数は上記で得た厚さ45μのフィルムを用い、JIS Z-0208の方法に準じて測定した。

表 1

記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
PEG (分子量106)							34.0			
PEG (分子量200)	51.0			51.4	17.8					
PEG (分子量400)		24.0				67.0			21.0	
PEG (分子量600)			58.1							68.0
PEG (分子量1000)										
7ジヒン酸	29.7	1.4	6.8	33.1	5.2	17.3	22.1	71.1		
ε-カプロラクトン	19.3	74.6	35.3	15.5	77.0	15.7	43.9	23.1	49.0	28.0
1,4-ブタンジオール									30	8
PEEPの分子量	1800	2000	1900	3000	1840	1940	558	3190	2000	3000
PEEP中のEO	55	24	59	56	18	70	36	72	24	70

表 2

		(単位: %)									
		実 施 例					比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
P E E P	A	74.6	75.0	74.6	75.7	75.0	75.7	79.0	'E	G	H
有機ポリイソブレン	IPDI	18.4	17.8	13.9	17.7	18.2	17.5	17.0	IPDI	IPDI	IPDI
アネート	IPDA	7.0	7.2	11.5	6.7	6.8	6.8	4.0	IPDA	IPDA	IPDA
硬 質 剤	IPDA	41	18	44	42	42	53	21	BC	HB	BC
ポリウレタン	IPDA	41	18	44	42	42	53	21	IPDA	IPDA	IPDA
重合体中のEO	IPDA	41	18	44	42	42	53	21	IPDA	IPDA	IPDA
吸水膨潤率	IPDA	0	0	7	4	10	13	0	0	0	0
透 湿 係 数	IPDA	2550	1930	2810	2620	1550	3180	1980	1500	1370	3160
($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{H}$)	IPDA	2550	1930	2810	2620	1550	3180	1980	1500	1370	3160

が多い)であり、湿潤時の膨潤による物性の低下も抑制され、例えば20 μ 厚みのフィルムであつても充分実用に耐えるものが得られる。このように薄肉化できることは透湿性についても好適である。またフィルム表面の一部に水滴が付着した場合にも部分的な膨れ現象がみられず、外観的品質の点でも優れた性質を有している。特に20 μ 品について測定した透湿係数は4500 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{H}$ のような極めて良好な透湿度を発揮するので透湿性手袋、食品包装用フィルムなどの素材として真に好適な素材を提供しうるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のポリウレタンフィルムを製造するのに好適な連続式コーティング装置の1例の概略図を示す。

(以 上)

特許出願人 東洋ゴム工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 田 村 巖

第2表の比較例1にみられるごとく、最終ポリウレタン重合体中のEO%が15%以下と少なくなるとフィルムの透湿度が減少して好ましくない。また比較例2にみられるごとくPEGとして分子量200未満のものを使用した場合には、吸水膨潤率は0であつてもフィルムの透湿度が減少して好ましくない。

また比較例3に見られる如くPEGとして分子量が600を超えるものを使用した場合には、透湿度は優れているけれども吸水膨潤率が著しく大きくなり実用に耐えない。

(発明の効果)

本発明の透湿性ポリウレタンフィルムは非多孔性であり、優れた物性値を有するため、連続式製造工程で離型紙からフィルムを剥離する際にも破れる恐れはなく、効率的で安定な運転が保証され、かつ用途によつては非常な薄肉化が可能であり、また吸水膨潤率が15%以下(実質上ゼロの配合例

第 1 図

